

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-137963

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl.

B01D 53/36  
B01J 23/42  
B01J 27/185

(21)Application number : 03-302910

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1991

(72)Inventor : CHIYOU AKIRA

## (54) METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To effectively remove NO<sub>x</sub> with hydrocarbon as a reducing agent while inhibiting the production of N<sub>2</sub>O as a by-product even in the presence of excess gaseous oxygen.

CONSTITUTION: When NO<sub>x</sub> is removed from NO<sub>x</sub>-contg. exhaust gas in an oxidizing atmosphere in the presence of hydrocarbon, sulfur oxide is allowed to coexist and a platinum-contg. catalyst is used. The concn. of the sulfur oxide is especially set . 2 times as high as the concn. of the NO<sub>x</sub>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-137963

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 2 B	9042-4D		
B 0 1 J 23/42	A	8017-4G		
27/185	A	6750-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-302910

(22)出願日 平成3年(1991)11月19日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 張 耿

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 篠原 泰司 (外1名)

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 炭化水素を還元剤として使用し、過剰酸素の存在下においても副生成物である $N_2O$ の生成を抑制し且つ窒素酸化物を有効に除去することができる窒素酸化物除去方法を提供することである。

【構成】 酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で窒素酸化物を含む排ガスから該窒素酸化物を除去する方法において、硫黄酸化物を共存せしめ、白金含有触媒を用いるようにしたものである。そして特に、上記硫黄酸化物の濃度が上記窒素酸化物の濃度の2倍以下に設定されることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で窒素酸化物を含む排ガスから該窒素酸化物を除去する方法において、硫黄酸化物を共存せしめ、白金含有触媒を用いるようにしたことを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【請求項2】 上記硫黄酸化物の濃度が、上記窒素酸化物の濃度の2倍以下に設定されることを特徴とする請求項1に記載の窒素酸化物の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ボイラー、内燃機関又は硝酸製造工場などから排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物を効率よく除去するための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】環境保全の問題が世界的規模の課題になるにつれて、酸性雨の原因とも言われる $\text{NO}_x$ （窒素酸化物）や $\text{SO}_x$ （硫黄酸化物）の除去問題に多くの関心が集まっている。この $\text{NO}_x$ の主な発生原因は、ボイラー、自動車等の内燃機関或いは硝酸工場からの排ガスである。

【0003】従来、例えばガソリンを使用する自動車においては、白金とロジウムとセシウムとを含む三元触媒が用いられている。ガソリンエンジンでは、ほぼ理論空燃比（ $A/F=14.6$ ）の条件下で燃料が燃焼されるので、排ガス中の酸素濃度が低く、このため該排ガス中の $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 及び炭化水素を上記三元触媒によって同時に除去することができる。この触媒では、白金は主に $\text{CO}$ 及び炭化水素を酸化させる役割を、またロジウムは $\text{NO}_x$ を還元させる役割を、そしてセシウムは主に排ガスの組成に応じて酸素を放出したり貯蔵したりする役割をそれぞれ果している。

【0004】ところが、燃料がリーン側、即ち酸素リッチになると、脱硝酸活性の高いロジウムの場合でもその活性を殆ど失い、上記三元触媒は機能しなくなってしまう。このため、その排ガス中に大過剰の酸素が存在するディーゼルエンジンやボイラー等に対してはかかる三元触媒を実質上使用することはできない。

【0005】そこで、このような酸素過剰な条件下において窒素酸化物を除去する方法として、例えば $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{TiO}_2$ 触媒を用いると共にアンモニアを還元剤として用いて、一酸化窒素を選択的に還元する方法が採用されている。一方、この還元方法の場合、排ガスの組成にもよるが、副生成物として $\text{N}_2\text{O}$ が多量に生成されるという問題があった。そしてまた、その取扱に多くの危険を伴うアンモニアを使用することから、かかるアンモニアの代わりに炭化水素を還元剤として用いる触媒が要望されていた。そしてこれまでの所、このような目的のために幾つかの報告がなされているが、例えば銅イオンでゼオライトの $\text{H}^+$ または $\text{Na}^+$ と交換することにより得られる触媒が提案されている（特開昭63-10091

9号）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の上記銅イオンゼオライト触媒は、特にゼオライトが高価であり、その上銅イオンの交換に時間が掛かるという問題があった。そして更に銅触媒は $\text{SO}_x$ によって被毒され易い等の問題もあった。本発明はかかる実情に鑑み、炭化水素を還元剤として使用し、過剰酸素の存在下においても副生成物である $\text{N}_2\text{O}$ の生成を抑制し且つ窒素酸化物を有効に除去することができる窒素酸化物除去方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の窒素酸化物除去方法は、酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で窒素酸化物を含む排ガスから該窒素酸化物を除去する方法において、硫黄酸化物を共存せしめ、白金含有触媒を用いることにより行われる。即ち、窒素酸化物を含む排ガスを酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で白金を含有する触媒と接触せしめ、該排ガス中の窒素酸化物を効率よく除去するというものである。なお、上記白金含有触媒は担体上に担持させてその表面積を大きく保つことにより、活性を高くすることができるが、この担体としては例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、燐酸アルミニウム、シリカーアルミナ又はボリアーシリカーアルミナ等を使用することができ、これらはそれぞれ単体で使用する場合の他に、いずれか二種以上の組合せにおいて混用することもできる。

【0008】また特に、本発明方法では上記硫黄酸化物の濃度が、上記窒素酸化物の濃度の2倍以下に設定されている。

## 【0009】

【作用】本発明によれば、上記白金含有触媒を用いることにより、酸化雰囲気中で炭化水素は酸素よりも窒素酸化物と優先的に反応する。この結果、排ガスから窒素酸化物を効率良く除去することができる。なお、ここに酸化雰囲気とは、排ガス中の一酸化炭素、水素及び炭化水素のすべてを炭酸ガスと水とに変換するために必要な量よりも過剰な酸素が存在する状態をいう。

【0010】ここで、触媒の調整方法としては白金を担体上に分散させることができれば、特に限定されるものではない。また、炭化水素としては、窒素酸化物を還元し得るものならば差し支えなく、例えば排ガス中に存在するものでも良いし、又それでも不足する場合には外部から導入するようにしても良い。この導入される炭化水素としては、例えばプロパン、ブタン、シクロヘキサン等のパラフィン系炭化水素もしくはエチレン、プロピレン等のオレフィン系炭化水素又はトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。そしてこれらの種類の炭化水素の導入量は、排ガス中の既存の炭化水素を合わせた上で、排ガス中の窒素酸化物と化学量論的に反応し

て $N_2$ 、 $H_2O$ 又は $CO_2$ を生成させるために必要且つ十分な量に設定される。さらに、 $SO_x$ は排ガス中の既存のものである場合、または外部から導入する場合等いずれの場合でも良い。 $SO_2$ は白金の上で $O_2$ によって酸化されて $SO_3$ となるから、 $SO_2$ を用いても良い。

【0011】さて、本発明方法において、 $SO_2$ は白金に対して親和性を有しているため、かかる $SO_2$ の存在により、 $(NO)_2Pt$ よりも寧ろ $(NO)(SO_x)Pt$ が白金表面に生成され易く、また一酸化窒素の白金表面におけるモビリティも減少する。その結果、 $N_2O$ の生成の機会が少なくなり、反応過程で副生成物の生成率も低下する。特に、硫酸酸化物の濃度が上記窒素酸化物の濃度の2倍を超えると、 $N_2O$ 生成の抑制効果もはや増大しなくなり、また硫酸酸化物を過剰に添加すると、触媒担体に劣化が生じたり、更に $SO_x$ に起因する環境問題が発生してしまう。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明による窒素酸化物除去方法の第1実施例を説明する。まず、第1実施例においては、触媒は次のようにして作られる。75gの $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と23gの $H_3PO_4$ を1リットルの水に溶かし、これにアンモニア水を1ml/minの速度で滴下して最終pHを7~8とする。そして約2時間攪拌した後24時間放置し、次いで吸引濾過したものを純水によって洗浄した後、110℃の温度で24時間乾燥する。さらにこの後、500℃の温度で3時間空气中で焼成することによ

り、磷酸アルミニウムが得られる。

【0013】さらに、上記のようにして得られた磷酸アルミニウム15gに、それぞれ0.2g、0.8g及び2gの塩化白金酸を溶かした溶液を加え、さらに各々のものを攪拌しながら蒸発乾固する。そして110℃の温度で20時間乾燥した後、500℃の温度で3時間焼成することにより、3種類の白金含有触媒、即ち0.5wt%、2wt%及び5wt%のそれぞれ $Pt/AlPO_4$ が得られる。

【0014】次に上記3種類の触媒を用いて行った活性試験について説明する。なお、この活性試験に際して触媒使用前に500℃の温度で2時間、20%の水素中で還元し、また活性試験の反応温度を200℃に設定して行った。先ず各触媒につきその1gを内径10mmのステンレス製の反応管に充填し、該反応管に反応ガスを30ml/minの流速で流通せしめる。そしてこの反応ガスは、モデルガスとしての組成が $NO:1000ppm$ 、 $C_3H_8:1000ppm$ 、 $O_2:5\%$ 、 $He$ :希釈、のものを使用する。

【0015】ところで、本発明方法では特にかかる反応ガスに $SO_2$ を100ppmだけ添加することにより行われるが、各反応管出口において上記3種類の触媒毎に $NO$ 及び $NO_2$ の濃度が化学発光式の $NO_x$ 計によって分析される。そして各触媒の性能評価基準として次の(1)式によって表される $NO$ 転換率(%)を採用する。

$$NO\text{転換率} = \frac{\text{反応管入口の}NO_2\text{濃度} - \text{出口の}NO_2\text{濃度}}{\text{反応管入口の}NO_2\text{濃度}} \times 100 \quad (1)$$

また、副生成物である $N_2O$ はガスクロマトグラフにより検出されるが、この $N_2O$ に関する触媒の性能評価基準として次の(2)式によって表される $N_2O$ 選択率(%)を採用する。

$$N_2O\text{選択率} = \frac{N_2O\text{濃度} \times 2}{\text{反応管入口の}NO_2\text{濃度} - \text{出口の}NO_2\text{濃度}} \times 100 \quad (2)$$

【0016】ここで、上記第1実施例に対する比較例1においては、反応ガスに $SO_2$ を添加しない点以外は第1実施例と全く同一の条件で試験を行った。さらに又、第1実施例に対する変形例として、原料ガスに更に $H_2$

$O$ を5%だけ添加することにより行った。そして、これらの場合の試験結果としての上記 $NO$ 転換率及び $N_2O$ 選択率の算出結果を次の表1に示す。

(表1)

SO <sub>2</sub> (ppm)			Pt/AlPO <sub>4</sub> 触媒		
			0.5 Wt%	2Wt%	5Wt%
実施例 1	100	NO 転換率 (%)	72.8	81.2	79.1
		N <sub>2</sub> O 選択率 (%)	47.3	50.2	39.2
変形例	100 + H <sub>2</sub> O 5%	NO 転換率 (%)	70.2	73.2	65.0
		N <sub>2</sub> O 選択率 (%)	40.3	35.5	32.1
比較例 1	0	NO 転換率 (%)	68.9	75.5	66.0
		N <sub>2</sub> O 選択率 (%)	54.7	61.7	64.5

【0017】次に本発明による窒素酸化物除去方法の第2実施例を説明する。第2実施例においては、触媒は次のようにして作られる。0.4gの塩化白金酸を200mlの水に溶かした溶液中に、23gのAl(OH)<sub>3</sub>粉末(日本ケッチェン製水酸化アルミニウム; Grade G, BET表面積340m<sup>2</sup>/g)を加え、攪拌しながら蒸発乾固する。さらにこれを110℃で20時間乾燥した後、500℃で3時間焼成して、1wt%のPt/AlPO<sub>4</sub>が得られる。かかる白金含有触媒を用いてその活

性試験を行うが、この活性試験においては、反応温度を200℃及び250℃に設定して行った。

【0018】そして特に本第2実施例では前記第1実施例と同様に、反応ガスにSO<sub>2</sub>を100ppmだけ添加することにより行われるが、かかる第2実施例に対する比較例2においては、反応ガスにSO<sub>2</sub>を添加しない点以外は第2実施例と全く同一条件下で実験を行った。次の表2に、前記(1)式及び(2)式により算出したこ

(表2)

SO <sub>2</sub> (ppm)		反応温度	
		200℃	250℃
実施例2	100	NO転換率(%)	72.5
		N <sub>2</sub> O選択率(%)	35.6
比較例2	0	NO転換率(%)	77.5
		N <sub>2</sub> O選択率(%)	43.0

【0019】さらに本発明による窒素酸化物除去方法の第3実施例を説明する。第3実施例においては、触媒は次のようにして作られる。容量100リットルの撪き混ぜ機付きステンレス製反応槽に水49.11リットルを入れて、これにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として774gを含む硫酸アルミニウム水溶液9540gを加え、更に70℃まで加温・保持して攪拌しながらAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として1275gを含むアルミン酸水溶液を滴下することにより、pH9.0のアルミナ水和物スラリーが得られる。次いでこのスラリーに、濃度30%の硝酸55gを加えてpH5.4とし、これを攪拌しながらSiO<sub>2</sub>として510gを含むケイ酸ナトリウム水溶液を滴下することによりpH8.5のアルミナーシリカ水和物が得られる。そしてこのアルミナーシリカ水和物を濾過・洗浄してアルミナーシリカ水和物ケーキを得る。かかるアルミナーシリカ水和物ケーキ6760g(アルミナーシリカとして1

014gを含む)に試薬特級のオルトホウ酸94.4g(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として53.4g)を加えたものを、ニーダー中で加熱・捏和し、更にこれを直径5.0mmのダイスを有する押出し成形機によって成形する。そしてこの成形物を、110℃で15時間乾燥してから電気炉で600℃で2時間焼成し、この焼成後、粉碎して平均粒径35~60メッシュのポリアーシリカーアルミナ(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5wt%, SiO<sub>2</sub>:20wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:75wt%)が得られる。

【0020】上記ポリアーシリカーアルミナ15gに0.4gの塩化白金酸を200mlの水に溶かした溶液を加え、更に攪拌しながら蒸発・乾固する。そして110℃の温度で24時間乾燥した後、500℃の温度で3時間空气中で焼成することにより、1wt%のPt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が得られる。このようにして調製された触媒を用いてその活性試験を行うが、触

媒は、使用前に500℃の温度で2時間、20%水素中で還元される。そして特に本第3実施例では、反応ガスに添加すべきSO<sub>2</sub>を100ppm、500ppm及び

1000ppmの3種類設定すると共に、反応温度を200℃及び250℃に設定して行った。

(表3)

SO <sub>2</sub> (ppm)			反応温度	
			200℃	250℃
実施例3	100	NO転換率(%)	61.0	40.3
		N <sub>2</sub> O選択率(%)	36.9	42.1
	500	NO転換率(%)	63.6	46.7
		N <sub>2</sub> O選択率(%)	28.3	28.2
	1000	NO転換率(%)	52.5	30.0
		N <sub>2</sub> O選択率(%)	27.3	30.3
比較例3	0	NO転換率(%)	60.0	39.5
		N <sub>2</sub> O選択率(%)	46.2	50.5

【0021】上記表3は第3実施例の試験結果を示すが、表中、比較例3は反応ガスにおけるSO<sub>2</sub>濃度を0として行ったものである。なお、反応ガスの組成は、N<sub>2</sub>O:500ppm、プロピレン:500ppm、O<sub>2</sub>:5%である。

【0022】

【発明の効果】上述のように本発明によれば、白金含有

触媒を用いることにより、特に排ガス中に含まれる窒素酸化物を効率良く除去することができ、そしてまた、反応ガスにSO<sub>2</sub>を共存せしめることにより、N<sub>2</sub>Oの生成を抑制することができると共に、触媒の活性化を助長することもできる。さらに、反応ガスにおいて水蒸気の共存下でも窒素酸化物の除去作用を有効に発揮し得る等の利点を有している。